

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-006001

(43)Date of publication of application : 10.01.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 07-172899

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1995

(72)Inventor : SATO KAZUFUMI
NITTA KAZUYUKI
YAMAZAKI AKIYOSHI
SAKAI TOMOAKI
NAKAYAMA TOSHIMASA

(54) COATING SOLUTION FOR FORMING POSITIVE TYPE RESIST FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the harmful effect of an amine contained in a chemical amplification type resist compsn. and to obtain a resist compsn. faithful to a mask pattern, excellent in aging stability and having high resolution and high sensitivity by adding org. carboxylic acid to the soln. of the amine-contg. resist compsn.

CONSTITUTION: Org. carboxylic acid is added to a soln. contg. a component (A) which generates an acid when irradiated, a component (B) whose solubility to an aq. alkali soln. is increased by the action of the acid and an amine (C) as basic components in an org. solvent. Bissulfonyldiazomethane is especially preferable as the component A, the component B is, e.g. polyhydroxystyrene having protective groups substd. for the hydrogen atoms of hydroxyl groups and the component C is, e.g. an aliphatic amine. The component C is usually added by 0.01-1wt.% of the amt. of the component B and the org. carboxylic acid is usually added by 0.01-5wt.% of the amt. of the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.06.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.07.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3046225

[Date of registration] 17.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 11-12466

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.08.1999

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-6001

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
	7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-172899	(71) 出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22) 出願日	平成7年(1995) 6月15日	(72) 発明者	佐藤 和史 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	新田 和行 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	山崎 晃義 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 阿形 明 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト膜形成用塗布液

(57) 【要約】

【構成】 基本成分として、(A)放射線の照射により酸を発生する成分、(B)酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂成分及び(C)アミン成分を含有する有機溶剤溶液に、(D)有機カルボン酸を添加してなるポジ型レジスト膜形成用塗布液である。

【効果】 化学増幅型であって、引置経時安定性の良好なレジストパターンを与えることができる上、高解像性及び高感度を有しており、超L S Iの製造における微細加工などに好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基本成分として、(A)放射線の照射により酸を発生する成分、(B)酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂成分及び(C)アミン成分を含有する有機溶剤溶液に、(D)有機カルボン酸を添加してなるポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項2】 (B)成分に対し、(C)成分が0.01～1重量%、(D)成分が0.01～5重量%の割合で含まれている請求項1記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項3】 (C)成分が脂肪族アミンである請求項1又は2記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項4】 有機カルボン酸が芳香族カルボン酸である請求項1、2又は3記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、マスクパターンに対して忠実な、しかも像形成露光からPEB(POST EXPOSURE BAKE)までの間の安定性すなわち引置経時安定性の良好なレジストパターンを与えることのできる、高解像性、高感度の化学増幅型ポジ型レジスト膜形成用塗布液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、ホトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工がなされている。これはシリコンウエーハ上にホトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、それを現像して得られたレジストパターンを保護膜として該シリコンウエーハをエッチングする方法である。そして、この方法において用いられる好適なホトレジスト組成物として、被膜形成用のアルカリ可溶性ノボラック樹脂に、キノンジアジド基含有化合物から成る感光成分を組み合わせたポジ型ホトレジスト組成物が知られている。

【0003】ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が急速に高まり、超LSIなどの製造においてはサブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターンの加工精度が要求されるようになってきており、それに伴って露光波長もg線からi線やdeep-UVに、さらにKrFレーザー光のようなエキシマレーザー光にというように短波長化の傾向がみられ、現在ではdeep-UVやエキシマレーザー光を用いるリソグラフィー法がこの分野における重要な加工技術となってきた。

【0004】そして、g線やi線用のノボラック・キノンジアジド系レジストは、deep-UVやエキシマレーザー光の吸収が大きいことから、これらに対する吸収

が少ないポリヒドロキシスチレンをベース樹脂とした化学増幅型レジストが注目されるようになってきた。

【0005】この化学増幅型レジストは、放射線照射により生成した酸の触媒作用を利用したレジストであって、高い感度と解像性を有し、少量の放射線の照射により酸を発生する化合物(以下酸発生剤という)で像形成できるという利点を有している。ところで、化学増幅型レジストにはポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、ポジ型レジストは、一般に酸発生剤とこの酸の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する樹脂成分(以下樹脂成分という)とから構成されている。一方、ネガ型レジストは、酸発生剤と架橋剤とアルカリ可溶性樹脂成分とから構成されている。

【0006】このような化学増幅型のポジ型レジストについては、最近、化学増幅型レジスト特有の酸発生剤と溶解抑制基との反応機構から、第三成分として、酸捕捉剤を添加することにより、発生した酸の拡散を防止してレジスト特性の向上を図ることが試みられ、その中の1つとしてアミンを添加したものが提案されている(特開平5-127369号公報、特開平5-232706号公報、特開平5-249662号公報、特開平5-289322号公報、特開平6-317902号公報、特開平7-92678号公報、特開平7-120929号公報)。

【0007】しかしながら、このようにアミンを添加したものは、解像度はある程度向上するが、64メガビット、1ギガビット級の超集積度の半導体素子を製造するにはまだ不十分である上に、感度が低下するのを免れない。

【0008】他方、感度向上やレジストパターンの形状改善を目的として、化学増幅型レジスト組成物に、カルボン酸を単独で添加することも試みられているが(特開平5-181279号公報、特開平7-92679号公報)、このものはレジストパターンの形状改善も不十分な上に、解像度が低く、実用的ではない。

【0009】そのほか、半導体素子の製造には、窒化ケイ素、窒化チタン、アルミニウム・ケイ素・銅合金、タングステンなどの薄膜を設けた基板が用いられるが、このような薄膜の種類によってはレジストパターンが掘曳きになることがあり、このような薄膜の存在により影響されることのないレジスト組成物の出現が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にアミンを含有する化学増幅型レジスト組成物において、前記したようなアミンに基づく悪影響を除き、マスクパターンに忠実で、しかも像形成処理からPEB(POST EXPOSURE BAKE)の間にパターン形状がそこなわれることのない、すなわち引置経時安定性に優れた、かつ高解像度、高感度のレジスト組成物を得ること

を目的としてなされたものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アミンを成分として含有する化学増幅型レジスト組成物について種々研究を重ねた結果、この溶液に有機カルボン酸を添加することにより、マスクパターンに忠実でかつ正確な矩形断面を有するレジストパターンを与えることができ、しかも高感度、高解像度を示す塗布液が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0012】すなわち、本発明は、基本成分として、

(A) 放射線の照射により酸を発生する成分、(B) 酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂成分及び(C) アミン成分を含有する有機溶剤溶液に、(D) 有機カルボン酸を添加してなるポジ型レジスト膜形成用塗布液を提供するものである。

【0013】本発明のポジ型レジスト膜形成用塗布液は、(A) 放射線照射により酸を発生する化合物、

(B) 酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂成分及び(C) アミン成分を基本組成とするものであるが、このような基本組成自体は既に知られているものである。

【0014】そして、本発明塗布液における(A)成分及び(B)成分としては、従来知られている基本組成において用いられている(A)成分と(B)成分の中から任意に選ぶことができる。

【0015】このような(A)成分の例としては、例えば(a)ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-エチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-メトキシフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-フルオロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなどのビススルホニルジアゾメタン類、(b)2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-メタンスルホニル-2-メチル-(p-メチルチオ)プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オンなどのスルホニルカルボニルアルカン類、(c)1-p-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-

ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニル-2-ブタノン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、1-ジアゾ-1-シクロヘキシルスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-アセチル-1-(1-メチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-ベンゼンスルホニル-3,3-ジメチル-2-ブタノン、1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3-メチル-2-ブタノン、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸tert-ブチル、2-ジアゾ-2-メタンスルホニル酢酸イソプロピル、2-ジアゾ-2-ベンゼンスルホニル酢酸シクロヘキシル、2-ジアゾ-2-(p-トルエンスルホニル)酢酸tert-ブチルなどのスルホニルカルボニルジアゾメタン類、(d)p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジルなどのニトロベンジル誘導体、(e)ピロガロールのメタンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステルなどのポリヒドロキシ化合物と脂肪族又は芳香族スルホン酸とのエステル類などを挙げることができる。前記没食子酸アルキルにおけるアルキル基は、炭素数1~15のアルキル基、特にオクチル基及びラウリル基が好ましい。そのほか(f)ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩なども用いることができる。これらの化合物の中で、特にビススルホニルジアゾメタン類が好ましく、中でもビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン及びビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンが好適である。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】一方、本発明塗布液の基本組成において、(B)成分として用いられる酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が增大する樹脂成分についても特に制限

はなく、従来、化学増幅型ポジ型レジストに樹脂成分として使用されている公知の合成樹脂の中から任意に選んで用いることができる。このようなものとしては、例えば水酸基の水素原子が保護基により置換されたポリヒドロキシシチレンを挙げることができる。この保護基としては、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブチル基、tert-アミルオキシカルボニル基、及びアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基などのアセタール基が挙げられる。水酸基の水素原子が前記保護基により置換されたポリヒドロキシシチレンは、ヒドロキシシチレンモノマーと保護基を有するシチレンモノマーを常法に従い共重合させて得てもよいし、ポリヒドロキシシチレンに保護基を化学的に導入して得てもよい。具体的にはtert-ブトキシカルボニルオキシシチレンとp-ヒドロキシシチレンとの共重合体（特開平2-209977号公報）、p-テトラヒドロピラニルオキシシチレンとp-ヒドロキシシチレンとの共重合体（特開平2-19847号公報）、tert-ブトキシシチレンとp-ヒドロキシシチレンとの共重合体（特開平2-62544号公報）、アセタール基によって水酸基が保護されているポリヒドロキシシチレン（特開平3-282550号公報）、アルコキシアルキル基によって水酸基が保護されているポリヒドロキシシチレン（特開平5-249682号公報）などを挙げることができ、これらのポリヒドロキシシチレンは単独でも、また2種以上混合しても使用できる。好ましい樹脂成分は、（イ）水酸基の10～60モル%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシシチレンと、（ロ）水酸基の10～60モル%の水素原子が、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-（1,1-ジメチルエトキシ）-1-メチルエチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、1-n-プロポキシ-1-メチルエチル基、1-イソブトキシ-1-メチルエチル基、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基などのアルコキシアルキル基で保護されたポリヒドロキシシチレンとの混合物である。（ロ）成分のアルコキシアルキル基の中では1-エトキシエチル基及び1-メトキシ-n-プロピル基が感度、解像力がバランスよく向上するので好ましい。混合割合としては、（イ）成分10～70重量%と（ロ）成分30～90重量%、好ましくは（イ）成分20～50重量%と（ロ）成分50～80重量%とを配合するのが望ましい。このような樹脂成分においては、（A）成分から生じる酸が、保護基のtert-ブトキシカルボニル基及び前記のアルコキシアルキル基を脱離し、これらが樹脂成分の溶解と前記tert-ブトキシカルボニル基による溶解阻害能を

どよく釣り合わせ、高感度、高解像性及び高耐熱性を達成することができる。前記混合物から成る樹脂成分を用いる場合には、（イ）成分と（ロ）成分の配合割合が前記範囲を逸脱するとこれらの特性が低下するため好ましくない。

【0017】前記（イ）成分は、ポリヒドロキシシチレンの水酸基の水素原子を、例えばジ-tert-ブチルジカーボネートなどにより、公知の反応に従いtert-ブトキシカルボニル基で置換し、保護したもので、その保護率は10～60モル%、好ましくは20～50モル%の範囲が望ましい。この保護率が10モル%未満ではプロファイル形状に優れたレジストパターンが得られず、また60モル%を超えると感度が低下するため好ましくない。

【0018】一方、（ロ）成分は、ポリヒドロキシシチレンの水酸基の水素原子を、例えば1-クロロ-1-エトキシエタンや1-クロロ-1-メトキシプロパンなどにより、公知の反応に従い前記アルコキシアルキル基で置換し、保護したもので、その保護率は10～60モル%、好ましくは20～50モル%が望ましい。この保護率が10モル%未満ではプロファイル形状の優れたパターンが得られず、また60モル%を超えるとレジストの感度が低下するため好ましくない。

【0019】さらに、前記（B）成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）に基づき、通常ポリシチレン基準で3,000～30,000の範囲である。この重量平均分子量が3,000未満では被膜性に劣るし、30,000を超えるとアルカリ水溶液への溶解度が低下する傾向がみられる。

【0020】本発明塗布液においては、前記（A）成分は、（B）成分100重量部に対し、通常1～20重量部、好ましくは2～10重量部の割合で配合される。この配合量が1重量部未満では、放射線を照射したときに発生する酸の量が不足し、十分な作用が発揮されないし、また20重量部を超えると溶剤に溶解しにくくなるとともに、（A）成分と混合しにくくなる。

【0021】次に、本発明塗布液の基本組成において、（C）成分として用いられるアミン成分としては、従来知られている基本組成において用いられているものの中から任意のものを選ぶことができる。このようなアミン成分としては、例えば脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどが挙げられる。ここで、脂肪族アミンとしては、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、イソプロピルアミンなどが挙げられる。また、芳香族アミンとしては、例えばベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-

メチルアニリン、p-メチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-p-トリルアミンなどが挙げられる。さらに、複素環式アミンとしては、例えばビリジン、o-メチルビリジン、o-エチルビリジン、2,3-ジメチルビリジン、4-エチル-2-メチルビリジン、3-エチル-4-メチルビリジンなどが挙げられるが、特に強塩基性で、低沸点のもの、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンのような脂肪族アミンが好ましい。

【0022】これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、これらの中で、特にトリエチルアミン単独がレジストパターン形状及び引置経時安定性に優れる点から好適である。

【0023】本発明塗布液においては、この(C)成分は、前記(B)成分に対し、通常0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%の割合で配合される。これにより、放射線の照射により発生した際の必要以上の拡散を防止することができ、マスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができ、解像度、引置

経時安定性も向上する。(C)成分の配合量が0.01重量%未満では十分な解像力が得られないし、1重量%を超えると感度が劣化する傾向がみられる。

【0024】本発明塗布液は、前記(A)、(B)及び(C)成分を基本組成として含有する有機溶剤溶液に、(D)成分として有機カルボン酸を添加したものであるが、前記有機溶剤溶液の調製に用いられる有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソamilケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチルグリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0025】一方、(D)成分の有機カルボン酸については特に制限はなく、例えば飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸などを挙げることができる。ここで、飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル

酸、アジピン酸などの1価又は多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオン酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などが挙げられる。また、脂環式カルボン酸としては、例えば1,1-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、

10 1,1-シクロヘキシルジ酢酸などが挙げられる。

【0026】さらに、オキシカルボン酸としては、例えばオキシ酢酸などが、アルコキシカルボン酸としては、例えばメトキシ酢酸、エトキシ酢酸などが、ケトカルボン酸としては、例えばビルビン酸などが挙げられる。一方芳香族カルボン酸としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの水酸基、ニトロ基、カルボキシル基、ビニル基などの置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

【0027】これらの有機カルボン酸の中で、芳香族カルボン酸が適当な酸性度を有し、かつ非揮発性なので好ましく、特にサリチル酸がレジスト溶剤に対する溶解性及び各種基板に対して良好なレジストパターンが得られるので好適である。

30 【0028】本発明塗布液においては、この(D)成分は、前記(B)成分に対し、通常0.01~5重量%、好ましくは0.05~2.0重量%配合される。また、(C)成分のアミンに対して、2~20倍重量用いるのが有利である。これにより、(C)成分に起因する感度劣化を防止するとともに、さらに解像度を向上させることができる上、各種基板に対して良好なレジストパターンを形成することができる。この(D)成分の配合量が、前記範囲より少ないと各種基板に対して良好なレジストパターンを形成できなくなるし、多すぎると現像時における未露光部の膜減りが大きくなるので好ましくない。

【0029】本発明において、特定量の有機カルボン酸を加えることにより、前記レジスト特性の向上が達成される理由については、必ずしも明確ではないが、おそらく、弱酸と強塩基による緩衝作用のためではないかと考えられる。

【0030】本発明のポジ型レジスト膜形成用塗布液には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを

添加含有させることができる。

【0031】本発明のポジ型レジスト膜形成用塗布液の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、その好適な例を次に示す。まずシリコンウエーハのような支持体上に、前記した(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分と必要に応じて配合される各種添加物を溶剤に溶解した塗布液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、deep-UV、エキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射し、次いでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0032】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト膜形成用塗布液は、化学増幅型であって、マスクパターンに対して忠実な、しかも像形成露光からPEB(POST EXPOSURE BAKE)までの間の安定性すなわち引置経時安定性の良好なレジストパターンを与えることができる上、高解像性及び高感度を有しており、超LSIの製造における微細加工などに好適に用いられる。

【0033】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、ポジ型レジスト膜形成用塗布液の諸物性は次のようにして求めた。

(1)感度：試料をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて、1mJずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間のPEB(POST EXPOSURE BAKE)を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ(エネルギー量)単位で測定した。

【0034】(2)解像性：0.25μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像度で示した。

(3)マスクパターン忠実度：マスクパターンどおりにレジストパターンが得られた場合を○、マスクパターンよりレジストパターンがやや細いパターンとなった場合を△、マスクパターンよりレジストパターンが極めて細いパターンとなった場合を×として評価した。

【0035】(4)各種基板に対するパターン形状：基板をシリコンウエーハ上にシリコン窒化膜(SiN)が形成された基板(基板①)、チタンナイトライド(TiN)が形成された基板(基板②)、BPSG絶縁膜が形成された基板(基板③)にそれぞれ代え、0.25μm

のレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、矩形状のものをAとし、裾曳き形状になっているものをBとした。

【0036】(5)引置経時安定性

(1)において、露光までの操作を行ったのち、60分間放置したあと、同様な操作を行い0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、マスクパターンどおりにレジストパターンが得られた場合を○、マスクパターンよりレジストパターンが細いパターンとなった場合を×として評価した。

【0037】実施例1

水酸基の39モル%がtert-ブチルオキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンと水酸基の39モル%がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンとの重量比3:7の混合物100重量部、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン7重量部、トリエチルアミン0.1重量部、及びサリチル酸0.5重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490重量部に溶解したのち、このものを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト膜形成用塗布液を調製した。

【0038】このものについての上記特性を評価した結果を表1に示す。

【0039】実施例2~5

実施例1において、トリエチルアミンとその量を表1に示すアミン及び量に代え、かつサリチル酸とその量を表1に示す有機カルボン酸及び量に代えた以外は、実施例1と同様にして、ポジ型レジスト膜形成用塗布液を得た。このものについての上記特性を評価した結果を表1に示す。

【0040】比較例1

実施例1において、サリチル酸を除いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト膜形成用塗布液を得た。このものについての上記特性を評価した結果を表1に示す。

【0041】比較例2

実施例1において、トリエチルアミンを除いた以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト膜形成用塗布液を得た。このものについての上記特性を評価した結果を表1に示す。

【0042】比較例3

実施例1において、サリチル酸の量を表1に示すように代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト膜形成用塗布液を得た。このものについての上記特性を評価した結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

実施例及び比較例	アミンとその量 (重量部)	カルボン酸とその量 (重量部)	感度 (mJ)	解像性 (ミクロン)	マスクパターン忠実度	各種基板に対するパターン形状	引置経時安定性
実施例1	トリエチルアミン (0.1)	サリチル酸 (0.5)	15	0.20	○	A 基板①	○
実施例2	トリエチルアミン (0.1)	ニトロ安息香酸 (0.7)	16	0.20	○	A 基板③	○
実施例3	トリメチルアミン (0.2)	サリチル酸 (0.5)	20	0.20	○	A 基板①	○
実施例4	トリメチルアミン (0.1)	ニトロ安息香酸 (0.2)	16	0.20	○	全てA 基板①②	○
実施例5	ジメチルアミン (0.1)	フタル酸 (0.1)	15	0.21	○	全てA 基板①②③	○
比較例1	トリエチルアミン (0.1)	なし	14	0.23	△	B 基板①	×
比較例2	なし	サリチル酸 (0.5)	5	0.30	×	A 基板③	×
比較例3	トリエチルアミン (0.1)	サリチル酸 (20.0)	15	0.20	△	A 基板③	○

【0044】なお、比較例3においては未露光部の膜減* *りが大きかった。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井 与日
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 10 年（1998）12 月 18 日

【公開番号】特開平 9-6001

【公開日】平成 9 年（1997）1 月 10 日

【年通号数】公開特許公報 9-61

【出願番号】特願平 7-172899

【国際特許分類第 6 版】

G03F 7/039 501

7/004 501

503

H01L 21/027

【F I】

G03F 7/039 501

7/004 501

503

H01L 21/30 502 R

【手続補正書】

【提出日】平成 9 年 6 月 11 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基本成分として、（A）放射線の照射により酸を発生する成分、（B）酸の作用によりアルカリ水溶液への溶解度が増大する樹脂成分及び（C）アミン成分を含有する有機溶剤溶液に、（D）有機カルボン酸を添加してなるポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 2】 （B）成分に対し、（C）成分が 0.01～1 重量%、（D）成分が 0.01～5 重量%の割合で含まれている請求項 1 記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 3】 （C）成分に対し、（D）成分が 2～20 倍重量である請求項 2 記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 4】 （B）成分が（イ）水酸基の 10～60 モル%の水素原子が tert-ブトキシカルボニル基で保護されたポリヒドロキシシチレン 10～70 重量%と、（ロ）水酸基の 10～60 モル%の水素原子がアルコキシアルキル基で保護されたポリヒドロキシシチレン 30～90 重量%との混合物から成る樹脂成分である請求項 1、2 又は 3 記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 5】 （C）成分が脂肪族アミンである請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 6】 脂肪族アミンがトリエチルアミンである請求項 5 記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 7】 有機カルボン酸が芳香族カルボン酸である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【請求項 8】 芳香族カルボン酸がサリチル酸である請求項 7 記載のポジ型レジスト膜形成用塗布液。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】本発明塗布液においては、この（C）成分は、前記（B）成分に対し、通常 0.01～1 重量%、好ましくは 0.05～0.5 重量%の割合で配合される。これにより、放射線の照射により発生した酸の必要以上の拡散を防止することができてマスクパターンに忠実なレジストパターンを得ることができ、解像度、引置経時安定性も向上する。（C）成分の配合量が 0.01 重量%未満では十分な解像力が得られないし、1 重量%を超えると感度が劣化する傾向がみられる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、ポジ型レジスト膜形成用塗布液の諸物性は次のようにして求めた。

(1) 感度：試料をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A（ニコン社製）を用いて、1mJ/cm²ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間のPEB（POST EXPOSURE BAKE）を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感じ*

* 度としてmJ（エネルギー量）単位で測定した。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【表1】

実施例及び比較例	アミンとその量 (重量部)	カルボン酸とその量 (重量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (ミクロン)	マスクパターン忠実度	各種基板に対するパターン形状	引置経時安定性
実施例1	トリエチルアミン (0.1)	サリチル酸 (0.5)	15	0.20	○	A 基板①	○
実施例2	トリエチルアミン (0.1)	ニトロ安息香酸 (0.7)	16	0.20	○	A 基板③	○
実施例3	トリメチルアミン (0.2)	サリチル酸 (0.5)	20	0.20	○	A 基板①	○
実施例4	トリメチルアミン (0.1)	ニトロ安息香酸 (0.2)	16	0.20	○	全てA 基板①②	○
実施例5	ジメチルアミン (0.1)	フタル酸 (0.1)	15	0.21	○	全てA 基板①②③	○
比較例1	トリエチルアミン (0.1)	なし	14	0.23	△	B 基板①	×
比較例2	なし	サリチル酸 (0.5)	5	0.30	×	A 基板③	×
比較例3	トリエチルアミン (0.1)	サリチル酸 (20.0)	15	0.20	△	A 基板③	○

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.